

# Request Form for Translation

Translation Branch  
The world of foreign prior art to you.



U. S. Serial No. : 09/904375  
Requester's Name: HAI VO  
Phone No. : 605-4426  
Fax No. : \_\_\_\_\_  
Office Location: 11B33  
Art Unit/Org. : 1771  
Group Director: \_\_\_\_\_  
Is this for Board of Patent Appeals? \_\_\_\_\_

PTO 2002-4755

S.T.I.C. Translations Branch

Date of Request: 09/09/02  
Date Needed By: 09/20/02  
(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

Phone: 308-0881  
Fax: 308-0989  
Location: Crystal Plaza 3/4  
Room 2C01

## SPE Signature Required for RUSH:

### Document Identification (Select One):

\*\*(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)\*\*

1. ☒ Patent Document No. JP-6248491  
Language Japanese  
Country Code \_\_\_\_\_  
Publication Date \_\_\_\_\_  
No. of Pages \_\_\_\_\_ (filled by STIC)

2. ☐ Article Author \_\_\_\_\_  
Language \_\_\_\_\_  
Country \_\_\_\_\_

3. ☐ Other Type of Document \_\_\_\_\_  
Country \_\_\_\_\_  
Language \_\_\_\_\_

Document Delivery (Select Preference):  
☒ Delivery to nearest EIC/Office Date: 9/25/02 (STIC Only)  
☐ Call for Pick-up Date: \_\_\_\_\_ (STIC Only)

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?  
Yes (Yes/No)

Will you accept an English abstract?  
No (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?  
No (Yes/No)

Check here if Machine Translation is not acceptable:  
(It is the default for Japanese Patents, '93 and onwards with avg 5 day turnaround after receipt) (Yes/No)

STIC USE ONLY KIC

### Copy/Search

Processor: NA  
Date assigned: 9-10  
Date filled: 9-10  
Equivalent found: \_\_\_\_\_ (Yes/No)

Doc. No.: \_\_\_\_\_  
Country: \_\_\_\_\_

Remarks: \_\_\_\_\_

### Translation

Date logged in: 9-10-02  
PTO estimated words: 8325  
Number of pages: 10  
In-House Translation Available: \_\_\_\_\_  
In-House: \_\_\_\_\_ Contractor: \_\_\_\_\_  
Translator: \_\_\_\_\_ Name: FL  
Assigned: \_\_\_\_\_ Priority: \_\_\_\_\_  
Returned: \_\_\_\_\_ Sent: 9-11-02  
Returned: 9-25-02

# PTO 2002-4755

S.T.I.C. Translations Branch

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-248491

(43)公開日 平成6年(1994)9月6日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 7/00		R		
C 2 2 C 1/08		D		
C 2 5 D 5/56		B		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 3 頁)

(21)出願番号	特願平5-35334	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成5年(1993)2月24日	(72)発明者	渡辺 伊津夫 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内
		(72)発明者	桑野 敦司 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内
		(72)発明者	山田 三男 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内
		(74)代理人	弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 多孔材料の製造法

(57)【要約】

【目的】電池の集電体などに用いられる多孔材料の製造法であって、機械的特性に優れる多孔材料を生産性良く経済的に製造する方法を提供する。

【構成】エステル系軟質ポリウレタンフォームを、塩化第二鉄水溶液に浸漬したのちピロールの蒸気に接触させ樹脂部にピロールの化学酸化重合層を形成し、水洗後、溶媒にアセトニトリルを用い、陽極を化学酸化重合したピロール層、陰極をPt電極とし、電圧2ボルトで10分間通電してピロールの電解重合層を形成し、得られた電解重合層の上にニッケルの電気めっきを行い、こうして得られた高分子-金属の複合体を、大気中で450℃-15分加熱し発砲体材料を除去した後、水素-窒素雰囲気中で1000℃-10分処理し、ニッケルの多孔体を得た。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】連続気泡をもつ高分子多孔体の樹脂部に、化学酸化重合により導電性高分子層を形成し、その導電性高分子層上にさらに電気めっきにより金属層を形成し、こうして得られた高分子材料と金属からなる複合体を加熱し高分子材料を除去することを特徴とする多孔材料の製造法。

【請求項2】連続気泡をもつ高分子多孔体の樹脂部に、化学酸化重合により導電性高分子層を形成し、その導電性高分子層上にさらに電解重合により導電性高分子層を形成したのち、さらに電気めっきにより金属層を形成し、こうして得られた高分子材料と金属からなる複合体を加熱し高分子材料を除去することを特徴とする多孔材料の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、多孔材料の製造法に関する。さらに詳しくは、機械的特性に優れた多孔材料を生産性良く経済的に製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電池の集電体用などの多孔材料は、めっき法、焼結法などの方法によって作製されている。めっき法では、多孔体からなる基材に無電解めっきを行ったのち、基材を取り除く方法により多孔材料を作製している。一方、焼結法では、ニッケルスラリーを多孔体からなる基材に含浸させたのち、焼成し基材を除去して多孔材料を作製している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの方法では、機械的特性に優れ、経済的な多孔材料は得られていない。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、連続気泡をもつ高分子多孔体の樹脂部に、(1)化学酸化重合により導電性高分子層を形成したのち、または、(2)化学酸化重合により導電性高分子層を形成し、その導電性高分子層上にさらに電解重合により導電性高分子層を形成したのち、さらに電気めっきにより金属層を形成し、こうして得られた高分子材料と金属からなる複合体を加熱し高分子材料を除去することを特徴とするものである。

【0005】本発明における連続気泡をもつ高分子多孔体としては、一般にはポリウレタンフォームが挙げられ、特にポリウレタン軟質フォームが好ましい。ポリウレタン軟質フォームの材質は、ポリエーテル系とポリエステル系に大別されるが、目的とする多孔金属体が得られることができれば特に限定しない。フォームの厚みは、目的とする多孔金属体の寸法・形状にもよるため特に限定はしない。気泡の径も目的とする多孔体金属体の寸法・形状によるが、一般には5ミクロンから500ミクロンの径のフォームが用いられる。

【0006】本発明における化学酸化重合できるモノマーとしては、ピロール、チオフェン、フランなどの複素五員環化合物とその誘導体等を挙げることができる。化学酸化重合法としては、無機酸または金属化合物を酸化剤として行うことができる。無機酸としては、塩酸、硫酸、硝酸などが挙げられるがこれらの化合物に限定はしない。また、金属化合物としては、金属の塩化物、硫酸塩、硝酸塩などを挙げることができるがこれらに限定するものではない。酸化剤の溶媒としては、酸化剤が溶解し高分子多孔体を極端に侵さない化合物であれば特に限定しないが、一般的には水が用いられる。化学酸化重合の具体的な方法としては、酸化剤を溶解した溶液に連続気泡をもつ高分子多孔体を接触させ、ついで化学酸化重合できる化合物を供給し酸化剤と接触させることにより高分子多孔体の樹脂部に導電性高分子層を得ることができる。導電性高分子層の厚みは、一般的には1ミクロンから数十ミクロンに形成される。

【0007】本発明における電解重合できるモノマーとしては、ピロール、チオフェン、フランなどの複素五員環化合物とその誘導体等を挙げることができる。電解重合法としては、電解重合用モノマーと、導電性塩を含む電解質溶液を電解槽に入れ、前記の化学酸化重合による導電高分子層を陽極とし、さらにPtなどを陰極として、両電極間に電圧を印加することにより電解重合を行い、化学酸化重合した導電性高分子層上に電解重合した導電性高分子層を形成することができる。導電性塩としては、イオン性の化合物が用いられ、例としてテトラエチルアンモニウムパーフルオロボネート、テトラエチルアンモニウムパークロレートなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。導電性塩の濃度は、特に限定しないが一般には0.1から1モル/lの範囲である。溶媒としては、化学酸化重合した導電性高分子層と高分子多孔体を侵さないものであれば特に限定しないが、一般にはアセトニトリル、メチルエチルケトン、エチレングリコールなどの溶媒が用いられる。陰極としては、Pt電極が一般的に用いられる。厚みは、次の電気めっき工程でめっきが均一に成長できる程度であれば良く、2から数十ミクロンが好ましい。

【0008】本発明における電気めっきは、多孔材料の用途によって異なるが、ニッケル-水素電池のニッケル電極の場合には、ニッケル電気めっきが行われる。ニッケル電気めっきの場合のめっき浴は、従来から用いられている種々の浴を用いることができる。たとえば、硫酸ニッケル、塩化ニッケル等のニッケル塩にほう酸を加えたワット浴を用いることができる。めっきの厚みは、高分子多孔体の特に内壁部にも十分成長させるまで行うことが重要である。本発明における加熱は、高分子多孔体材料を除去できれば良く、一般には高分子多孔体材料及び導電性高分子材料の分解温度以上に加熱して行われる。雰囲気としては、大気中での加熱にひきつづき還元

雰囲気下（例えば窒素またはアルゴンに水素を混合した系か、または水素雰囲気下）で加熱を行うのが好ましい。

【0009】

【実施例】

実施例1

連続気泡をもつ高分子多孔体として、気泡径が約100ミクロンのエステル系軟質ポリウレタンフォーム（厚み；2mm、長さ；10cm、幅；5cm）を用い、この多孔体を、塩化第二鉄15g/水1000mlからなる水溶液に浸漬したのちピロールの蒸気に接触させ樹脂部にピロールの化学酸化重合層を約1.5ミクロン形成した。これを水洗後ニッケルの電気めっきに供した。こうして得られた化学酸化重合層の上にニッケルの電気め

【0010】実施例2

連続気泡をもつ高分子多孔体として、気泡径が約100ミクロンのエステル系軟質ポリウレタンフォーム（厚み；2mm、長さ；10cm、幅；5cm）を用い、この多孔体を、塩化第二鉄15g/水1000mlからなる水溶液に浸漬したのちピロールの蒸気に接触させ樹脂部にピロールの化学酸化重合層を約1ミクロン形成した。これを水洗後、ピロールの電解重合反応に供した。電解重合は、溶媒にアセトニトリルを用い、ピロール1

モル/リットル、テトラアンモニウムペーテルエンズルホネート0.4モル/リットルを2リットルのビーカーにとり、陽極を化学酸化重合したピロール層、陰極をPt電極とし、電圧2ボルトで10分間通電して行った。ピロールの電解重合層の膜厚は、約2ミクロンであった。以上の方法によって得られた電解重合層の上にニッケルの電気めっきをワット浴を用いて行い、厚み約10から20ミクロンのニッケルめっきを形成させた。つぎに、こうして得られた高分子-金属の複合体を、大気中で450℃-15分加熱し発砲体材料を除去した後、水素-窒素雰囲気

【0011】

【発明の効果】本発明は、（1）化学酸化重合により導電性高分子層を形成する、または、（2）化学酸化重合により導電性高分子層を形成し、その導電性高分子層上にさらに電解重合により導電性高分子層を形成する、ことにより、十分な導通を確保した状態で電気めっきを行い多孔材料を得る点に特徴がある。従来行われている無電解法に比べ、めっきの前処理（水洗処理、シーダー処理など）が少なくなり製造面で有利である。また、めっき成長速度も無電解めっき法に比較し大きく、生産性の面でも有利である。さらに多孔金属体としての機械的強度は、従来のめっき法と同程度以上の特性を示すことができ、焼結法の約1.5倍の値を示す。このように本発明によれば、機械的特性に優れた多孔金属体を生産性良く、経済的に得ることができる。

PTO 02-4755

CY=JP DATE=19940906 KIND=A  
PN=06248491

METHOD FOR MANUFACTURING POROUS MATERIAL  
[Tako zairyo no seizoho]

Itsuo Watanabe, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. September 2002

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10):	JP
DOCUMENT NUMBER	(11):	06248491
DOCUMENT KIND	(12):	A
PUBLICATION DATE	(43):	19940906
PUBLICATION DATE	(45):	
APPLICATION NUMBER	(21):	05035334
APPLICATION DATE	(22):	19930224
ADDITION TO	(61):	
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):	C25D 7/00; C22C 1/08; C25D 5/56
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):	
PRIORITY COUNTRY	(33):	
PRIORITY NUMBER	(31):	
PRIORITY DATE	(32):	
INVENTOR	(72):	WATANABE; ITSUO; KUWANO, ATSUSHI; YAMADA, MITSUO.
APPLICANT	(71):	HITACHI CHEMICAL CO., LTD.
TITLE	(54):	METHOD FOR MANUFACTURING POROUS MATERIAL
FOREIGN TITLE	[54A]:	TAKO ZAIRYO NO SEIZOHO

(54) [Title of the Invention]

Method for Manufacturing Porous Material

[Claims]

[Claim 1]

A method for manufacturing a porous material characterized by forming a conductive polymer layer in the resin portion of a polymer porous body having open cells by means of a chemically oxidative polymerization, forming a metal layer on the conductive polymer layer thereof by electroplating, heating the complex comprising the polymer material and metal obtained accordingly, and removing the polymer material.

[Claim 2]

A method for manufacturing a porous material characterized by forming a conductive polymer layer in the resin portion of a polymer porous body having open cells by means of a chemically oxidative polymerization, forming a conductive polymer layer on that conductive polymer layer by means of an electrolytic polymerization, subsequently forming a metal layer on that by means of electroplating, heating the complex comprising the polymer material and metal obtained accordingly, and removing the polymer material.

[Detailed Specifications]

[0001] [Field of Industrial Utilization]

The present invention relates to a method for manufacturing a porous material, and in further detail, a method for economically manufacturing a porous material having outstanding mechanical characteristics with good productivity.

[0002] [Prior Art]

Porous materials used for collectors of batteries and the like are produced in methods, such as plating and sintering methods. In a plating method, electroless plating is performed on a base material comprising a porous body and the porous material is subsequently produced in a method in which the base material is removed. Meanwhile, in a sintering method, a nickel slurry is impregnated with a base material comprising the porous body and sintered, and the porous material is subsequently produced by removing the base material.

[0003] [Problems Which the Invention Intends to Solve]

However, in these methods, a porous material having outstanding mechanical characteristics is obtained economically.

[0004] [Means Used to Solve the Problems]

The present invention is characterized by (1) forming a conductive polymer layer by means of a chemically oxidative polymerization in the resin portion of a polymer porous body having



open cells or (2) forming a conductive polymer layer by means of a chemically oxidative polymerization, forming another conductive polymer layer on that conductive polymer layer by means of an electrolytic polymerization, and subsequently forming a metal layer on that by means of electroplating, heating the complex comprising the polymer material and metal obtained accordingly, and removing the polymer material.

[0005]

A polyurethane foam is generally cited for the polymer porous body having open cells in the present invention; a soft polyurethane foam is especially preferable. The materials composing the soft polyurethane foam are classified as polyether- and polyester-based, but they are not particularly limited as long as the target porous metal body is obtained. The thickness of the foam depends on the size and shape of the target porous metal body; hence, it is not particularly limited. The diameter of the cells also depends on the size and shape of the target porous metal body, but cells having a diameter on the order of 5 to 500 microns is generally used.

[0006]

A five-membered heterocyclic compound, such as a pyrrole, thiophene and furan, its derivatives, and the like can be cited for the chemically oxidative polymerizable monomer in the present invention. The chemically oxidative polymerization method can be

performed by making an inorganic acid or metal compound the oxidant. Hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid, and the like can be cited for the inorganic acid, but it is not limited to these compounds. In addition, metal chlorides, sulfates, nitrates, and the like can be cited for the metal compound. The solvent for the oxidant is not particularly limited if it is a compound which dissolves the oxidant and does not penetrate the polymer porous body extremely much, but water is generally used. In a specific method for the chemically oxidative polymerization, a conductive polymer layer can be obtained in the resin portion of the polymer porous body by bringing a polymer porous body having open cells into contact with a solution in which the oxidant is dissolved, supplying a chemically oxidative polymerizable compound and bringing it into contact with the oxidant. The thickness of the conductive polymer layer is formed generally on the order of one to several tens of microns.

[0007]

A five-membered heterocyclic compound, such as a pyrrole, thiophene, and furan, its derivative, and the like can be cited for an electrolytic polymerization monomer in the present invention. For an electrolytic polymerization method, an electrolyte containing a monomer used for electrolytic polymerization and a conductive salt is poured into an electrolytic cell, the electrolytic polymerization is performed by applying a voltage between two electrodes, with the

conductive polymer layer as the anode and Pt or the like as the cathode wherein both electrodes are prepared according to the aforesaid chemically oxidative polymerization, and the electrolytically polymerized conductive polymer layer can be formed on the chemically oxidative polymerized conductive polymer layer. An ionic compound can be used for the conductive salt. Tetraethyl ammonium p-toluene sulfonate, tetraethyl ammonium perchlorate, and the like can be cited as examples, but the conductive salt is not limited to these compounds. The concentration of the conductive salt is not particularly limited, but generally it ranges from 0.1 to 1 mol/L. The solvent is not particularly limited if it does not penetrate the chemically oxidative polymerized conductive polymer layer and polymer porous body, but generally, a solvent, such as acetonitrile, methyl ethyl ketone and ethylene glycol, can be used. A Pt electrode is generally used for the cathode. The thickness is satisfactory as long as the plating can be formed evenly in the following electroplating process; a thickness of 2 to several tens of microns is preferable.

[0008]

The electroplating in the present invention varies depending on the application of the porous material, but in the case of a nickel electrode for a nickel hydride battery, a nickel electroplating is performed. Various baths used in the past can be used for the plating bath for the nickel electroplating. For example, a Watt bath in which

boric acid has been added to a nickel salt, such as nickel chloride, can be used. The plated thickness is important so that the plating is also performed until nickel growth is sufficient, especially on the inside wall portion of the polymer porous body. The polymer porous body material should be able to be removed by heating in the present invention. Generally, this is performed by heating the polymer porous body material and conductive polymer material to their decomposition temperatures or higher. As for the atmosphere, it is preferable to perform heating under a reducing atmosphere (e.g., in a system in which hydrogen is mixed with nitrogen or argon, or under a hydrogen atmosphere) successively after heating in open air.

[0009] [Practical Examples]

#### Practical Example 1

An ester-based soft polyurethane foam having a cell diameter of approximately 100 microns (thickness: 2 mm; length: 10 cm; width: 5 cm) was used as the polymer porous body having open cells to form an approximately 1.5 micron thick chemically oxidative polymerized layer made of a pyrrole in the resin portion by immersing this porous body in an aqueous solution comprising 15 g of ferric chloride and 1,000 mL water, and subsequently bringing it in contact with the pyrrole vapor. This was applied to a nickel electroplating after washing it with water. This nickel electroplating was performed on the chemically oxidative polymerized layer obtained accordingly by using a Watt bath

and then an approximately 10 to 20 micron thick nickel plating was performed. The polymer-metal complex obtained accordingly was heated for 15 minutes at 450°C to remove the foamed material, and subsequently treated for 10 minutes at 1,000°C in a hydrogen-nitrogen atmosphere to obtain a nickel porous body. The tensile strength of the obtained porous body was approximately 3 kgf/cm.

#### [0010] Practical Example 2

An ester-based soft polyurethane foam having a cell diameter of approximately 100 microns (thickness: 2 mm; length: 10 cm; width: 5 cm) was used as the polymer porous body having open cells to form an approximately 1 micron thick chemically oxidative polymerized layer made of a pyrrole in the resin portion by immersing this porous body in an aqueous solution comprising 15 g of ferric chloride and 1,000 mL water, and subsequently bringing it in contact with the pyrrole vapor. After washing it with water, it was applied to a pyrrole electrolytic polymerization reaction. The electrolytic polymerization was performed by using acetonitrile as the solvent, transferring 1 mol/L of pyrrole and 0.4 mol/L of tetraammonium p-toluene sulfonate to a 2-liter beaker to make a pyrrole layer by subjecting the anode (a Pt electrode) to a chemically oxidative polymerization, and supplying power for 10 minutes at a voltage of 2 volts. The film thickness of the electrolytically polymerized pyrrole layer was approximately 2 microns. This nickel electroplating was performed on the chemically

oxidative polymerized layer obtained accordingly by using a Watt bath and then an approximately 10 to 20 micron thick nickel plating was formed. The polymer-metal complex obtained accordingly was heated for 15 minutes at 450°C to remove the foamed material, and subsequently treated for 10 minutes at 1,000°C in a hydrogen-nitrogen atmosphere to obtain a nickel porous body. The tensile strength of this porous body was approximately 3 kgf/cm.

[0011] [Advantages of the Invention]

The present invention is characterized by (1) forming a conductive polymer layer by chemically oxidative polymerization or (2) forming a conductive polymer layer by chemically oxidative polymerization and then forming a conductive polymer layer by electrolytically polymerizing it on the conductive polymer layer thereof, and obtaining a porous material by performing an electroplating when a sufficient conduction is ensured. There are fewer pretreatments for plating (washing with water, seeder treatments, etc.) than in an electroless method performed in the past, which is advantageous from a manufacturing standpoint. In addition, the plating growth speed is also relatively faster than in the electroless plating method, which is also advantageous from a productivity standpoint. Furthermore, the porous metal body can exhibit the same or better characteristics than in a conventional plating method, i.e., a mechanical strength of

approximately 1.5 times that of a sintering method. According to the present invention, a porous metal body having outstanding mechanical characteristics can be obtained economically and with better productivity.